

KENKYUSHA'S
NEW
JAPANESE-ENGLISH
DICTIONARY

KOH MASUDA

Editor in Chief

Copyright © 1970 by Kenkyusha, Ltd.

FOURTH EDITION



特許部凝質駐在

TOKYO KENKYUSHA JAPAN

KENKYUSHA'S
NEW JAPANESE-ENGLISH
DICTIONARY
新和英大辞典

1974年 第4版
1985年 第12刷



特許部蔵貨駐在

編 者 増田 綱
発 行 者 植田虎雄
発 行 所 株式会社研究社
〒101 東京都千代田区神田駿河台2の9
電話 編集(03)291-6845
業務(03)291-2301
振替東京 9-32260
本文組版 研究社吉祥寺工場
写真製版 株式会社近藤写真製版所
本文印刷 三英印刷株式会社
本文用紙 十條製紙株式会社
ク ロ ス ダイニック株式会社
製 本 研究社製本株式会社
製 函 株式会社加藤製函所

Published by KENKYUSHA LTD.
9, 2-chome, Kanda Surugadai
Chiyoda-ku, Tokyo 101
Japan
ISBN4-7674-2025-3

【書類名】 特許願

【整理番号】 B P R 9 7 - 1 1 3

【提出日】 平成 9 年 5 月 1 5 日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B 2 9 C 7 0 / 0 0
D 0 3 D 1 5 / 0 0

【発明の名称】 強化繊維織物のプリプレグおよびその製造方法

【請求項の数】 1 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内

【氏名】 西村 明

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内

【氏名】 本間 清

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内

【氏名】 堀部 郁夫

【特許出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 5 9

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 前田 勝之助

【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 9 1 3 8 4

【弁理士】

【氏名又は名称】 伴 俊光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 0 1 2 8 7 4

【納付金額】 2 1 0 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9 0 0 6 4 6 2

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化繊維織物のプリプレグおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 糸幅が3～20mmの範囲にあり、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平な強化繊維糸からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり、2,500～25,000個でカバーファクターが90%以上の強化繊維織物を用い、

(1) ポリマーからなる目どめ剤を強化繊維織物に線状に配置して、よこ糸および／またはたて糸の糸幅全体にわたって接着し、

(2) 該強化繊維織物を、熱硬化性樹脂を、少なくとも80%以上が前記ポリマーに対し不溶性である溶剤Aで希釈した溶液に浸漬し、

(3) その後、熱風で溶剤を乾燥させる、

ことを特徴とする強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項2】 溶剤を乾燥するにあたり、乾燥工程における、乾燥始めから乾燥ゾーンの少なくとも1/4までの間の熱風温度が溶剤の沸点以下である、請求項1の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項3】 溶剤を乾燥させたのち、プリプレグをカレンダーロールかける、請求項1または2の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項4】 前記目どめ剤がアルコールに可溶性の共重合ナイロンからなり、前記溶剤Aが非アルコール系の溶剤からなる、請求項1ないし3のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項5】 前記目どめ剤がアルコールに不溶性の共重合ナイロンからなり、前記溶剤Aがアルコール系の溶剤からなる、請求項1ないし3のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項6】 前記目どめ剤が低融点ポリエステルからなり、前記溶剤Aがアルコール系の溶剤からなる、請求項1ないし3のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項7】 前記目どめ剤が少なくともよこ糸に付着している、請求項1

ないし 6 のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項 8】 低熱収縮性の補助糸に前記ポリマーからなる目どめ剤が被覆されている、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項 9】 前記樹脂が熱硬化性のフェノール樹脂である、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項 10】 前記強化繊維糸が炭素繊維糸である、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項 11】 前記目どめ剤の使用量が $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲にある、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の方法によって得られる、糸幅が $3 \sim 20 \text{ mm}$ の範囲にあり、糸幅／糸厚み比が 20 以上の無撓の扁平な強化繊維糸からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり $2,500 \sim 25,000$ 個でカバーファクターが 90% 以上であることを特徴とする強化繊維織物のプリプレグ。

【請求項 13】 たて糸およびよこ糸がフィラメント数が 12,000 本以上の炭素繊維束からなり、炭素繊維の重量が 1 平方メートルあたり $140 \sim 240 \text{ g}$ の範囲にあり、たて糸およびよこ糸の織り密度がほぼ同じである、請求項 12 の強化繊維織物のプリプレグ。

【請求項 14】 前記樹脂がフェノール樹脂である、請求項 12 または 13 の強化繊維織物のプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維強化プラスチック（FRP）を形成するのに用いる強化繊維織物のプリプレグと、そのプリプレグの製造方法に関し、とくに湿式プリプレグに好適な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

通常、FRPの成形は種々の方法で行われているが、高性能のFRPを得る方法として、成形用基材は、硬化剤を入れたBステージ状態の樹脂を織物などのシート材にあらかじめ所定量含浸させたプリプレグの形で使われる。このプリプレグの製造方法として、樹脂をフィルム状に加工し、これをシート材と合わせ、加熱・加圧してシート状に樹脂を含浸させるいわゆる乾式加工方法と、硬化剤を入れた固形樹脂やBステージ状態の樹脂をメタノールやMEK（メチルエチルケトン）等の低温の沸点を有する溶剤で希釈し、シート材に樹脂含浸させたのち、溶剤を乾燥させる湿式加工方法がある。乾式加工方法は湿式加工方法に比べ溶剤の回収の必要が無いし、残存溶媒の管理が不要であるなどの利点はあるが、樹脂の種類によってはフィルム化が出来ない。また硬化剤の種類によっては樹脂中に細かく均一に分散することが出来ないケースもあるので、湿式加工方法も用いられている。

【0003】

さて、通常、糸条が太いほど強化繊維は安価であることから、その様な強化繊維で薄くて、繊維分散が均一でカバーファクターの大きな扁平糸織物およびその製造方法を、たとえば特開平7-300739号公報で提案した。この織物は、扁平なたて糸やよこ糸からなり、かつ薄い織物であるから織糸の屈曲（クリンプ）が小さく、FRPにした際の機械的性質は極めて優れている。しかし、太い糸で織物目付が小さな織物であるから、たて糸とよこ糸の交錯点数が少ない織物となる。

【0004】

そこで、先に、プリプレグ加工で形態の安定性対策として低融点ポリマーで目どめ加工した織物を提案した。実際にこの織物でプリプレグ加工すると、織物の良好な繊維分散状態が確保された、すなわちカバーファクターの大きなプリプレグが得られることが分かった。しかしながら、とくには、織物の状態でたて糸およびよこ糸が十分に拡がった扁平状態のものが、プリプレグ加工の工程でその織糸の扁平状態が潰れ、織糸が細くなりメッシュ状になってしまう事態も発生した。プリプレグ加工の工程中の状態を観察すると、織糸の扁平状態の潰れが発生す

るケースでは、樹脂を溶剤で希釈した樹脂バスを織物が通過した直後には織系の扁平状態が保たれているが、乾燥ゾーンに入ると暫くすると、徐々に扁平状態が潰れ始めた。一方、織物プリプレグで織系の扁平状態が保たれているケースでは乾燥ゾーンに入っても扁平状態が潰れることはなかった。つまり、目どめ剤は単に工程での織物の取扱い性の改善のみならず、湿式プリプレグ加工時における扁平系織物の織系の扁平状態を保つ役割を果たしていることがわかった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の技術における上述した問題点を解決するとともに上記のような知見に基づき、繊維分散が均一であり、織系が扁平状態でカバーファクターの大きなプリプレグを提供することにある。また、本発明の他の目的は、繊維分散が均一であり、織系が扁平状態でカバーファクターの大きなプリプレグの湿式プリプレグの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法は、糸幅が3～20mmの範囲にあり、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平な強化繊維系からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり、2,500～25,000個でカバーファクターが90%以上の強化繊維織物を用い、

(1) ポリマーからなる目どめ剤を強化繊維織物に線状に配置して、よこ糸および／またはたて糸の糸幅全体にわたって接着し、

(2) 該強化繊維織物を、熱硬化性樹脂を、少なくとも80%以上が前記ポリマーに対し不溶性である溶剤Aで希釈した溶液に浸漬し、

(3) その後、熱風で溶剤を乾燥させる、

ことを特徴とする方法からなる。

【 0 0 0 7 】

また、本発明に係る強化繊維織物のプリプレグはこのような方法によって得られる、糸幅が3～20mmの範囲にあり、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平

平な強化繊維系からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり 2, 500~25,000個でカバーファクターが90%以上であることを特徴とするものからなる。

【0008】

本発明を完成するに際し、扁平状態が潰れる現象を考察するに、糸幅が3~20mm、糸幅/糸厚み比が20以上の扁平な強化繊維系からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり2,500~25,000個の織物は、通常の織物に比べ交錯点数が1/10~1/20と極めて少なくなっているため、たて糸とよこ糸の織糸の交錯による織糸の拘束が緩やかであり、また糸束は無撚糸束内で繊維同士による交絡もないから、

1) 湿式プリプレグ加工の際、このような織物に樹脂を溶剤で希釈した溶液に浸し、溶剤を乾燥させると、織物に付着した溶液の樹脂粘度が徐々に大きくなり、溶液の表面張力が扁平状の織糸の幅の内側に働き、すなわち、たて糸およびよこ糸の幅を狭める方向に働き、織糸の扁平状態が潰れてしまう。

【0009】

2) また、湿式プリプレグ加工における溶剤の乾燥は、乾燥効率を向上させるため熱風で行うが、熱風が僅かながら存在する織物の目明き部を通過し、目明き部を通過する空気によってたて糸およびよこ糸の糸幅を狭める方向に力が働き、織糸の扁平状態が潰れてしまう。

【0010】

3) さらに、たて型乾燥炉では、上部の樹脂含浸させた織物には、織物の供給張力以外に織物の自重と溶液の重量が加わり、織物のたて糸方向に張力が働いている。この張力によって、クリンプしていたたて糸が真っ直ぐになり、よこ糸のクリンプが大きくなる。この織物構造の変化、すなわちクリンプ・インタージェンジの際、よこ糸がたて糸の幅を狭める方向に作用する。

【0011】

また、目どめ剤を強化繊維織物に線状に配置して、よこ糸および/またはたて糸が糸幅全体にわたって接着していると、扁平な織糸の幅全体にわたって繊維の位置を固定していることになる。湿式プリプレグ加工工程において、ある程度溶

剤が乾燥すると、樹脂の粘度も大きくなるので、高粘度樹脂によって繊維同士を接着する力も大きくなり、たとえ上述したような糸幅を狭める力が働いても、繊維の扁平状態が潰れてしまうようなことはないが、少なくとも、溶剤の量が多くて樹脂粘度が小さい間は繊維同士の接着力が弱く、目どめ剤による繊維の幅方向の拘束が必要であることがわかった。

【 0 0 1 2 】

このような条件を満たすには、目どめ剤としてポリマーの使用量にもよるが、熱硬化性樹脂を少なくとも 80 % 以上がポリマーに不溶性の溶剤 A で希釈するとよく、好ましくは溶剤 A の全てを目どめ剤のポリマーに不溶性のものにするとよいことがわかった。80 % 以上の溶剤がポリマーに不溶性であると、つまり 20 % 未満がポリマーに可溶性の溶剤 B であっても、ポリマーの溶解速度が遅くなり、織物が樹脂バスを通過し、乾燥ゾーンに入ってから少なくとも 3 ~ 5 分間程度、つまり、ある程度溶剤が乾燥し、樹脂の粘度も大きくなるまでは、目どめ剤による繊維の幅方向の拘束が残っていて、繊維の扁平状態が潰れるようなことはなかった。溶剤のうち、ポリマーに不溶性の溶剤が 80 % 未満になるに従い、徐々に繊維の扁平状態が潰れ始め、プリプレグで目明きの箇所が増え始め、繊維分散が不均一となり、カバーファクターが徐々に小さなプリプレグとなった。

【 0 0 1 3 】

ここで、カバーファクター C_f とは、織物の繊維間に形成される空隙部または空隙部に樹脂のみが充填された部分に関する要素で、織物または織物プリプレグ上に面積 S_1 の領域を設定したとき、面積 S_1 の内において繊維に形成される空隙部の面積、または樹脂のみが充填された部分の面積を S_2 とすると、次の式で定義される値をいう。

【 0 0 1 4 】

なお、プリプレグで空隙部の面積を測定しにくい場合には、プリプレグの下方から光を当てると、強化繊維の部分と強化繊維が存在せず樹脂のみが充填された部分を明確に区分けすることができる。

$$\text{カバーファクター } C_f = \left[(S_1 - S_2) / S_1 \right] \times 100 \quad (\%)$$

【 0 0 1 5 】

また、樹脂に対する希釈剤としての溶剤の量は、織物への付着樹脂量の設定によって決められ、プリプレグの樹脂量が30～60重量%になるように溶液粘度を設定すればよい。

【0016】

なお、本発明においては溶剤の100%を目どめ剤のポリマーに不溶性の溶剤Aとする必要は必ずしも必要ではなく、樹脂、硬化剤、難燃剤やその他の第3成分の混合にあたっては、目どめ剤のポリマーに可溶性の溶剤Bを若干量使用することができる。

【0017】

本発明において、目どめ剤が、融点が100～140℃程度の共重合ナイロンであることが望ましく、とくにFRPにしたとき共重合ナイロン、ナイロン6と12の共重合ナイロン、ナイロン6、ナイロン66および610の共重合ナイロン、ナイロン6、ナイロン12、66および610の共重合ナイロンは、樹脂の接着性がよいので好ましく、また融点が低いので目どめした織物の製造も容易である。なお、共重合ナイロンの融点および溶剤による溶解性は前記各種ナイロンポリマーの組み合わせや混合割合により、共重合の際のナイロンポリマーの結晶性の乱れの程度によって決まり、共重合ナイロンの種類によってはメタノールなどのアルコールに可溶なもの、あるいは不溶なものとなる。したがって、アルコールに可溶性の共重合ナイロンの溶剤Aとしては、MEK、アセトンやトルエンなどの非アルコール系のものとなる。

【0018】

ここで、本発明における可溶性とは、20℃の溶剤を入れたビーカーに目どめ剤となるポリマー系を入れ、10分放置後に糸の形態が消滅し塊状となったり、または溶解して糸の痕跡が無くなってしまいう状態を可溶性とし、糸の形態を保っている状態を不溶性とする。

【0019】

また、本発明では、樹脂の希釈剤としてのメタノールは、価格が安い、沸点が低くプリプレグ加工の際の乾燥が容易であることから、希釈剤としてメタノールなどのアルコール系の溶剤を使用し、目どめ剤として共重合ポリエステルからな

る低融点ポリエステルまたは不溶性の共重合ナイロンを使用することが出来る。
なお、共重合ポリエステルは、アジピン酸、セバチン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類および／またはヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環族ジカルボン酸類と、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、パラキシレングリコールなどの脂肪族や脂環族ジオール類とを所定量含有し、所望に応じてパラヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類を添加した共重合エステルであり、たとえばテレフタル酸とエチレングリコールに、イソフタル酸および1, 6-ヘキサンジオールなどを添加共重合させたポリエステルなどがある。

【0020】

本発明における目どめ剤は上記の共重合ナイロンや低融点ポリエステルが好ましいが、上記以外にもポリエチレンやポリプロピレンなどの低融点ポリマーを使用することができる。

【0021】

目どめ剤は、本質的にはFRPのマトリックス樹脂を形成するものではなく、使用する樹脂の種類によっては、全く異質なものになってしまうので、使用量は極力少ない方がよく、 $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。 0.5 g/m^2 未満であると扁平な織糸の幅方向の拘束が弱くなり、湿式プリプレグ加工の際、織糸の細幅化を防ぐことが出来ない。また、 15 g/m^2 を超えるとFRPの機械的特性を低下させることがある。 $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲であれば、織糸の細幅化を防ぐことが出来るし、FRPの機械的特性もさほど低下させることはない。

【0022】

また、本発明においては目どめ剤が織糸の細幅化を防ぐことから、線状に配置する1本あたりのポリマーの量が重要となる。目どめ剤としてのポリマー量は、強化繊維糸条に対して0.2重量%～2重量%の範囲程度が好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の望ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

図1は本発明で使用する目どめ扁平糸織物1の一実施態様を示しており、たて糸2およびよこ糸3の織糸は、糸幅が3～20mm、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平な強化繊維糸からなり、たて糸2とよこ糸3の交錯点の数が平方メートル当たり2,500～25,000個で、カバーファクターが90%以上となっている。

【0024】

ここで、糸の厚みはJIS-R3414、第5.4項に準じ、マイクロメータを用いて、そのスピンドルを静かに回転させて、測定面が試料面に平行に軽く接触し、ラチェットが3回音をたてたときに目盛りを読み、 $N=10$ の平均値の糸を厚みとする。

【0025】

図1において、扁平なたて糸2およびよこ糸3の2方向に、糸幅のほぼ中央部に目どめ剤4および目どめ剤5が線状に接着し、たて糸とよこ糸をその交錯部で接着し、扁平なたて糸およびよこ糸の幅全体を目どめ剤で接着し、拘束している。

【0026】

ここで、目どめの方向は必ずしもたて糸とよこ糸の2方向である必要はない。織糸の太さ、織密度や織物組織による織糸の拘束度合いにもよるが、少なくともよこ糸に目どめ剤が付着していると、たて糸幅全体が目どめ剤で拘束されていることになるから、織物のたて糸方向に張力が働くことによる織物構造の変化、すなわちクリンプ・インタージェンジによるたて糸幅の細幅化を防ぐことが出来る。

【0027】

また、目どめ剤は糸幅の中央部に位置することは必ずしも必要ではない。よこ糸糸幅の中心に対して左右にずれ、たとえば強化繊維糸のたて糸とたて糸との間やよこ糸とよこ糸の間に位置していてもよい。また、たて糸とよこ糸をその交錯部で接着していると、交錯点が接着し織物の形態は安定するが、その必要は必ずしもなく、たて糸とたて糸との間やよこ糸とよこ糸の間に位置し、たて糸とよこ糸を目どめ剤で接着させなくともよい。目どめ剤は扁平なたて糸やよこ糸の幅全体

に線状に配置していると、表面張力、熱風の通過やクリンプ・インタージェンジによる糸幅の細幅化を防ぐことが出来るのである。

【 0 0 2 8 】

また、本発明において、目どめ剤はポリマー単独ではなく、低熱収縮性の補助糸にポリマーが被覆されている形態であってもよい。

【 0 0 2 9 】

このような形態のものは、低熱収縮性の補助糸にポリマーからなる繊維糸をカバーリング手段によって巻回し、たとえば、強化繊維糸のたて糸やよこ糸と引き揃えて使用して織物を作製した後、ポリマー繊維の融点以上に加熱・溶融することによって、補助糸にポリマーが被覆された目どめ織物を製造できる。

【 0 0 3 0 】

また、目どめ剤となる低融点のポリマーが鞘でより融点の高いポリマーが芯となっている、たとえば鞘が $160^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の融点を有する低融点ポリエステルポリマーで芯が 260°C 程度の融点を有する高融点ポリエステルポリマーや、鞘が $90^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の融点を有するポリエチレンの低融点ポリマーで芯が $160^{\circ}\text{C} \sim 175^{\circ}\text{C}$ 程度の融点を有するポリプロピレンの高融点ポリマーなどの芯鞘型のマルチフィラメント糸やモノフィラメント糸を強化繊維糸のたて糸やよこ糸と引き揃えて使用した織物を作製した後、低融点ポリマーの融点以上でかつ高融点ポリマーの融点以下に加熱・溶融することによって、補助糸にポリマーが被覆された目どめ織物を製造できる。

【 0 0 3 1 】

低熱収縮性の補助糸としては、 100°C における乾熱収縮率が 1.0% 以下のもので、好ましくは 0.1% 以下のものである。このような補助糸としてはガラス繊維糸やポリアラミド繊維糸などが好ましく、補助糸の織度は 50 デニールから 800 デニール以下と細い糸が好ましい。

【 0 0 3 2 】

なお、芯鞘型のポリマー糸の乾熱収縮率は一般に大きいので、低融点ポリマーを加熱して溶融させる際、芯のポリマー糸が溶融せず繊維状に残って収縮するので、織物幅が狭くなり、織糸が蛇行するという問題が発生する。したがって、あ

らかじめ熱処理などで低収縮化し、乾熱収縮率を1.0%以下にしたものを使うとよい。

【0033】

このように、目どめ剤としてのポリマーが低熱収縮性の補助糸に被覆されている形態であると、補助糸の周囲に目どめ剤が確実に存在することになるから、扁平なたて糸やよこ糸の幅全体に線状に確実に配置・接着することになり、湿式プリプレグ加工の際の糸幅の細幅化を、目どめ剤がポリマー単独の場合よりも完全に防ぐことができる。

【0034】

本発明に用いる熱硬化性樹脂には、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂やフェノール樹脂などが用いられる。なかでも、本発明の製造方法は、フェノール樹脂による湿式プリプレグの製造法として好ましい。

【0035】

本発明の湿式プリプレグ加工工程の一実施態様を図2に示した。下部に設置し樹脂バス6に、溶剤で希釈した溶液7を入れ、この樹脂バス6にロール状に巻かれた織物1を1.5m/分～5m/分程度の速度で引き出しながら浸漬し、織物の繊維間に樹脂を含浸させ、これを、十分な長さの乾燥ゾーンを有し、頂部に回転ロール8を漬けた縦型乾燥炉9に通す。なお、織物の種類、乾燥速度、乾燥温度、樹脂の種類、溶剤の種類や樹脂付着量によっても異なるが、縦型乾燥炉9の高さとしては8m～15m、樹脂含浸織物の上昇部と下降部で乾燥されるから、乾燥ゾーンの長さとしては、乾燥炉の高さの2倍、つまり16m～30m程度が適当である。

【0036】

次に、樹脂バス6通過後回転ロール8まで直線的に溶液の付着した織物1を立ち上がらせ、織物の上り側の壁面10の吹出し口11、12から温度A、Bの熱風を織物面に直角方向に吹き付けて、ある程度溶剤を乾燥させた後、次に回転ロール8に通して織物1の進行方向を反転させ、下り側の壁面13の吹出し口14、15からも温度C、Dの熱風を織物面に直角方向に吹き付けて残りの溶剤を乾燥させる。なお、壁面における熱風吹出し口が上り側の壁面10および下り側の

壁面 13 で各々 2 ～ 4 分割し、各々の吹出し口からの熱風温度が異なるようにして、溶剤の乾燥状態を制御出来るようにしておく为好ましい。また、織物の上昇部と下降部の乾燥温度が変更できるように縦型乾燥炉 9 の中央部に、織物面と並行するようにセパレータ 16 を取り付けると、各乾燥ゾーンの温度を正確に設定することが出来る。

【 0 0 3 7 】

溶剤を乾燥した織物を離形紙 17 を挟みながら巻き取ることによって湿式加工法によるプリプレグが得られるのである。

【 0 0 3 8 】

なお、溶剤を乾燥するにあたり、少なくとも乾燥工程における乾燥ゾーンの前半の熱風湿度が溶剤の、2 種類以上の溶剤を混合する場合は沸点が最も低い溶剤の沸点以下であることが好ましい。沸点を超えると溶剤が乾燥する際、織物に付着した、樹脂を希釈した溶液が発泡し、この泡生成の力が、扁平糸織物のたて糸とよこ糸の交錯による織糸の拘束が緩やかであり、また糸束は無撚糸束内で繊維同士による交絡もないから、織糸の繊維配列を乱し、織糸の扁平状態を潰し、織物規格にもよるが、織糸が細幅化することがあるので、工程における、乾燥始めから乾燥ゾーンの少なくとも $1/4$ までの間の熱風温度が溶剤の沸点以下であることが好ましい。ある程度溶剤の乾燥が進むと、樹脂の粘着性による繊維の拘束が向上するので、乾燥温度を上げることが出来る。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の湿式プリプレグの製造法として、溶剤を乾燥させた後、織物プリプレグを離形フィルムまたは離形紙に挟むなどして、樹脂がロールに付着しないようにしながら $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱したカレンダーロールで線圧が $0.1 \text{ kg/cm} \sim 1.0 \text{ kg/cm}$ の状態で加圧しながら、供給速度 $1 \text{ m/分} \sim 5 \text{ m/分}$ 程度で通すと、織糸が扁平状である、交錯点数が少ない、また織糸が無撚であることもあって、たて糸およびよこ糸の織糸の幅が広がり、カバーファクターが 100% のプリプレグも得られる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明に用いる強化繊維としては、ガラス繊維、ポリアラミド繊維、炭

素繊維などの高強度・高弾性率の強化繊維であり、なかでも、引張弾性率が200 GPa以上、引張強度が4,500 MPa以上の炭素繊維は高強度・高弾性率であるのみならず、耐衝撃性にも優れ、また、樹脂がフェノール樹脂であると、炭素繊維は燃焼しないので耐火性にも優れる。また、使用する炭素繊維糸のフィラメント数は6,000～30,000本程度で、織物の炭素繊維目付は140 g/m²～400 g/m²程度が好ましい。

【0041】

また、本発明では、本発明に製造法から得られる、糸幅が3～20 mm、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平な強化繊維糸からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり2,500～25,000個でカバーファクターが90%以上の強化繊維織物のプリプレグを特徴とする。

【0042】

糸幅が3～20 mm、糸幅／糸厚み比が20以上の扁平な強化繊維からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり2,500～25,000個と少ない交錯点数の織物プリプレグであるから、ドレープ性に優れる。また無撚の扁平な強化繊維糸からなる織物であるから、撚りによるくびれが無くて、全体的に目明き状態が均一な織物プリプレグとなる。また、カバーファクターが90%以上であるから、強化繊維が均一に分散した織物プリプレグとなり、強化繊維が存在しない目明き部が小さいから、成形の際、目明き部にボイドが集中するようなことはなく、複合材料に成形した際の機械的特性が均一となる。

【0043】

また、本発明では、本発明の製造法から得られる、たて糸およびよこ糸がフィラメント数が12,000本以上の炭素繊維束からなり、炭素繊維の重量が1平方メートルあたり140～240 gで、たて糸およびよこ糸の織り密度がほぼ同じ強化繊維織物のプリプレグであることを特徴とする。太い炭素繊維糸条で繊維の使用量の少ない、薄いプリプレグとなるので安価なプリプレグとなり、また、30～60重量%の通常の樹脂付着量で薄いプリプレグとなるから、軽い成形品が得られる。

【0044】

とくに、本発明の樹脂がフェノール樹脂であると、得られるFRPは難燃性に優れるので好ましい。そして本発明のプリプレグは、また、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり2,500~25,000個であるから、炭素繊維が存在しない目明き部個数が少なくなり、カバーファクターが90%以上であるから目明き面積も小さくなり、強化繊維が炭素繊維であるから耐火性に優れる。このようなプリプレグは、とくに火災の際の炎が遮断されるので、とくに、航空機の、サイドウォール、ギャレイ、化粧室やフロアパネルを構成するサンドイッチ構造のFRP強化材として好ましく用いられる。また、電車やバスなどの内装材としても好ましく用いられる。

【0045】

【実施例】

糸幅が6.5mm、糸幅/糸厚み比が65の無撚の扁平な、フィラメント数が12,000本の炭素繊維束からなる、たて糸およびよこ糸密度が1.25本/cm、平組織で交錯点数が平方メートル当たり15,600個で炭素繊維の重量が1平方メートル当たり200gの織物A、および前記強化繊維と同じ炭素繊維束によるたて糸およびよこ糸密度が1.00本/cm、平組織で交錯点数が平方メートル当たり10,000個で炭素繊維の重量が1平方メートル当たり200gの織物Bに、目どめ位置として、たて糸または/およびよこ糸の糸幅中央部に、目どめ剤としてアルコールに可溶性の低融点共重合ナイロン、低融点ポリエステル、ポリエチレンを用い、助糸としてのガラス繊維糸ECE225、1/0に目どめ剤を被覆した、織物幅が100cmの各目どめ織物を作製し、この織物を各々30mの長さをロール状に巻いた。

【0046】

湿式プリプレグ加工の樹脂としてはフェノール樹脂を使用し、これを溶剤Aとしてメタノールで希釈した溶液、MEKで希釈した溶液、およびMEKとメタノールを重量比で90:10の割合で混合した溶剤で希釈した溶液を作製した。なお、溶剤による樹脂の希釈は、プリプレグの加工速度が2.5m/分の条件下でプリプレグの樹脂重量含有率がほぼ40%となるように調製した。なお、実験に使用した織物の種類、目どめ材の種類と溶剤の組み合わせを表1、表2に示した。

【 0 0 4 7 】

下部に設置した樹脂バスに、溶剤で希釈した溶液を入れ、この樹脂バスにロール状に巻かれた織物を2.5 m/分の速度で引き出しながら浸漬して、織物の繊維間に樹脂を含浸させ、これを高さが10 mの頂部に回転ロールを付けた縦型乾燥炉に通した。樹脂バス通過後回転ロールまで直線的に溶液の付着した織物を立ち上がらせ、織物の上り側の壁面から温度A、Bの熱風を織物面に直角方向に吹き付けて、ある程度溶剤を乾燥させた後、次に回転ロールを通して織物の進行方向を反転させ、下り側の壁面から温度C、Dの熱風を織物面に直角方向に吹き付けて残りの溶剤を乾燥させ、離形紙を挟みながらプリプレグを巻き取った。なお、織物の上昇部と加工部の乾燥温度が変更できるように縦型乾燥炉の中央部に、織物面と並行するようにセパレータを取り付けた。熱風温度は表1、表2に示した。

【 0 0 4 8 】

また、このプリプレグを100℃に加熱したカレンダーロールに線圧が0.2 kg/cmで、供給速度が1 m/分を通した。

【 0 0 4 9 】

上記湿式プリプレグ加工後およびカレンダー加工後のプリプレグのカバーファクターを測定しその結果を表1、表2に示した。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
強 化 繊 維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維
強化繊維のフィラメント数 (本)	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
たて糸密度 (本/cm)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
よこ糸密度 (本/cm)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
織物の目付 (g/m ²)	200	200	200	200	200
交錯点数 (個/m ²)	15,630	15,630	15,630	15,630	15,300
織物組織	平	平	平	平	平
織物のカバーファクター (%)	97	97	97	97	97
目どめ剤ポリマー	低融点ナイロン	低融点ナイロン	低融点ナイロン	低融点ナイロン	低融点ポリエステル
目どめ位置	たて糸,よこ糸	よこ糸	たて糸,よこ糸	たて糸,よこ糸	たて糸,よこ糸
目どめ剤の量 (g/m ²)	1.4	1.4	1.4	1.4	0.8
補助糸の有無 補助糸の種類	無 —	無 —	無 —	無 —	無 —
樹脂の種類	フェノール樹脂	フェノール樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	フェノール樹脂
溶剤 A の種類 溶剤の混合割合	MEK —	MEK —	MEK/メタノール 90/10	MEK —	メタノール —
溶剤の沸点 (°C)	80	80	65	80	65
乾燥熱風温度 (°C)					
温度 A	75	75	60	75	60
温度 B	75	75	70	80	70
温度 C	100	100	90	100	90
温度 D	100	100	90	100	90
プリプレグのカバーファクター (%)	95	94	96	95	95
カレンダー後のプリプレグのカバーファクター (%)	100	100	100	100	100

【 0 0 5 1 】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
強化繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維
強化繊維のフィラメント数 (本)	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
たて糸密度 (本/cm)	1.00	1.00	1.25	1.00	1.25
よこ糸密度 (本/cm)	1.00	1.00	1.25	1.00	1.25
織物の目付 (g/m ²)	200	160	200	160	200
交錯点数 (個/m ²)	15,300	10,000	15,300	10,000	15,300
織物組織	平	平	平	平	平
織物のカバーファクター (%)	97	99	97	99	97
目どめ剤ポリマー	ポリエチレン	低融点ナイロン	低融点ナイロン	低融点ナイロン	低融点ナイロン
目どめ位置	よこ糸	たて糸, よこ糸	たて糸, よこ糸	たて糸, よこ糸	たて糸, よこ糸
目どめ剤の量 (g/m ²)	0.8	1.3	1.4	1.3	1.4
補助系の有無 補助系の種類	無 —	たて方向 ガラス繊維糸	無 —	たて方向 ガラス繊維糸	無 —
樹脂の種類	フェノール樹脂	フェノール樹脂	フェノール樹脂	フェノール樹脂	フェノール樹脂
溶剤 A の種類 溶剤の混合割合	メタノール —	MEK —	メタノール —	メタノール —	MEK —
溶剤の沸点 (°C)	65	80	65	65	80
乾燥熱風温度 (°C)	60	75	60	60	90
温度 A	70	80	70	70	100
温度 B	90	100	90	90	100
温度 C	90	100	90	90	100
温度 D	90	100	90	90	100
プリプレグのカバーファクター (%)	97	95	45	40	80
カレンダー後のプリプレグのカバーファクター (%)	100	100	65	70	95

【 0 0 5 2 】

上記の実験による実施例および比較例から下記のことがいえる。

A. 低融点ナイロンに溶解性のメタノールを溶剤にすると、織糸の扁平度が潰れ、糸幅が細くなることによってカバーファクターの小さなプリプレグとなるが（比較例 1、2）、低融点ナイロンに対して非溶解性の溶剤である MEK を使用することによって、織物プリプレグのカバーファクターはプリプレグ加工前の織物に比べ若干小さくなることもあるものの、90%以上の高いカバーファクターを

有するプリプレグが得られた（実施例 1、2、4、7）。

【0053】

B. 目どめ剤のポリマーに対して可溶性の溶剤であるメタノールを不溶性の溶剤である MEK に 10% 程度混合しても、目どめ剤の効果があり、90% 以上の高いカバーファクターを有するプリプレグが得られた（実施例 3）。

【0054】

C. 目どめ剤のポリマーが低融点ポリエステルやポリエチレンの場合も、不溶性の溶剤であるメタノールを使用することによって、A 項と同様な効果があった（実施例 5、6）。

【0055】

D. 工程における、乾燥始めの熱風温度 A、B を溶剤の沸点以上にすると織系の扁平度が潰れ、カバーファクターが 80% の小さいプリプレグとなるが（比較例 3）、乾燥ゾーンの 1/2 を熱風温度が溶剤の沸点以下の温度にすることによって、95% 以上の高いカバーファクターを有するプリプレグが得られた（実施例 1）。

【0056】

E. プリプレグをカレンダー加工することによって、織系が拡がり、カバーファクターが 94%～97% のプリプレグが 100% に向上し、完全に炭素繊維が分散したプリプレグが得られた（実施例 1～7）。

【0057】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の強化繊維織物のプリプレグおよびその製造方法によれば、扁平状の織系からなる織系同士の拘束度合いが弱い織物であっても、湿式プリプレグ加工で織系が潰されるようなことはなく、織系間の隙間がなくて、繊維が均一に分散した織物プリプレグが得られる。

【0058】

また、本発明の織物プリプレグは、太い強化繊維糸で薄いプリプレグとなるから安価で、軽い成形品が得られる。また織系間の隙間がなくて、繊維が均一に分散しているから、成形された複合材料の機械的特性が均一で、とくに内装材とし

て優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施態様に係るプリプレグ作製の強化繊維織物の部分平面図である。

【図 2】

本発明の一実施態様に係るプリプレグの製造方法を示す、プリプレグ製造工程の概略縦断面図である。

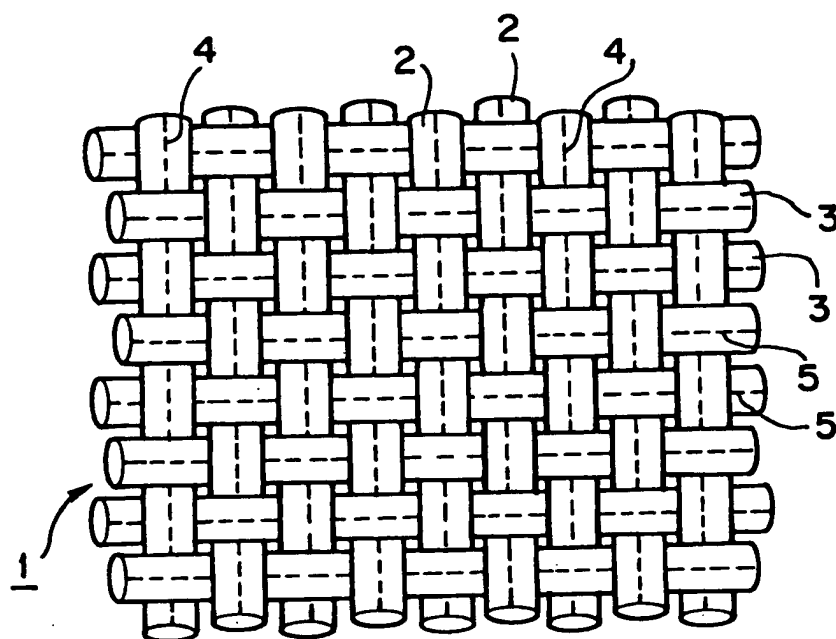
【符号の説明】

- 1 強化繊維織物
- 2 たて糸
- 3 よこ糸
- 4、5 目どめ剤
- 6 樹脂バス
- 7 溶液
- 8 回転ロール
- 9 縦型乾燥炉
- 10、13 壁面
- 11、12、14、15 熱風吹出し口
- 16 セパレータ
- 17 離形紙

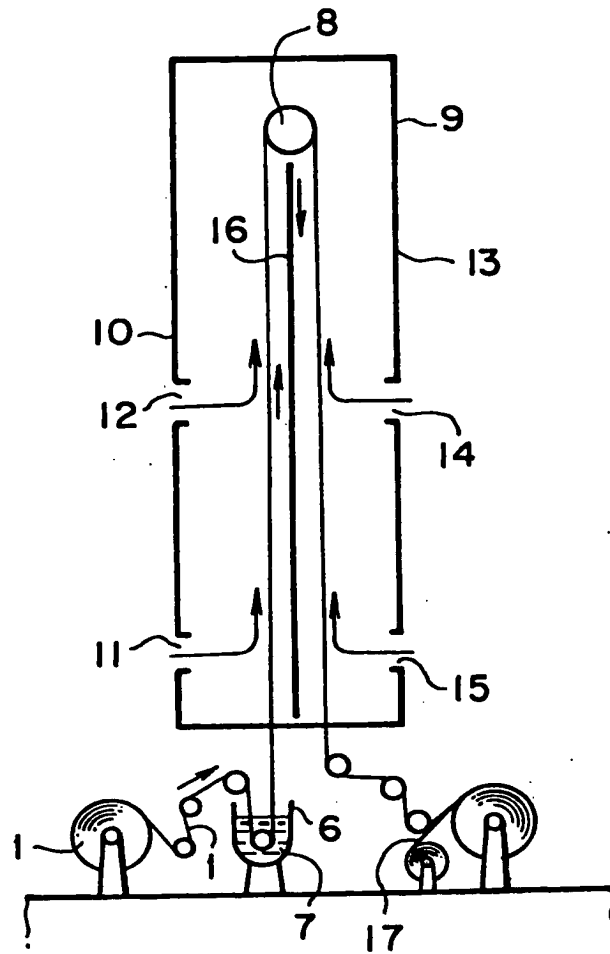
【書類名】

図面

【図 1】



【图 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 繊維分散が均一で、繊維が扁平状態でカバーファクターの大きなプリプレグを得る。

【解決手段】 糸幅が3～20mmの範囲にあり、糸幅／糸厚み比が20以上の無撚の扁平な強化繊維糸からなり、たて糸とよこ糸の交錯点数が平方メートル当たり、2,500～25,000個でカバーファクターが90%以上の強化繊維織物を用い、

(1) ポリマーからなる目どめ剤を強化繊維織物に線状に配置して、よこ糸および／またはたて糸の糸幅全体にわたって接着し、

(2) 該強化繊維織物を、熱硬化性樹脂を、少なくとも80%以上が前記ポリマーに対し不溶性である溶剤Aで希釈した溶液に浸漬し、

(3) その後、熱風で溶剤を乾燥させる、
ことを特徴とする強化繊維織物の湿式プリプレグの製造方法、およびその方法により得られるプリプレグ。

【選択図】 図2